

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-140650

(43)Date of publication of application : 02.06.1995

(51)Int.Cl. G03F 7/027  
 G03F 7/004  
 G03F 7/028  
 G03F 7/033  
 G03F 7/038  
 H01L 21/027  
 H05K 3/00  
 H05K 3/18

(21)Application number : 05-144765

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.1993

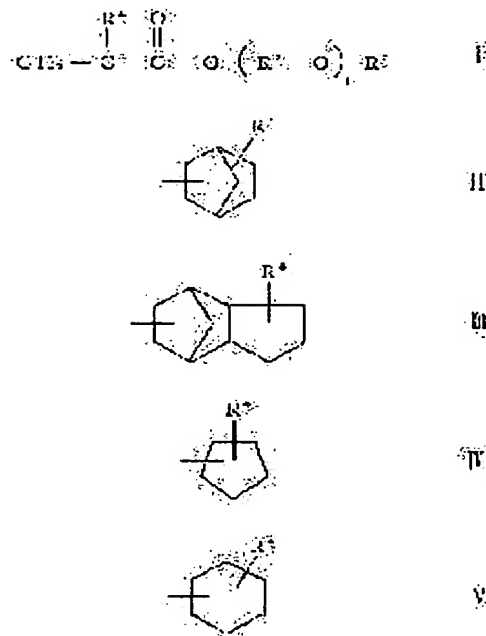
(72)Inventor : SAWABE MASARU  
 ISHIMARU TOSHIAKI  
 KOBAYASHI AKIHIRO

## (54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTSENSITIVE FILM USING THE SAME

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve adhesibility and stripping property to the surface of a metal and flexibility by incorporating a specific high molecular compound, a photopolymerizable unsaturated compound and a photoinitiator.

CONSTITUTION: This photosensitive resin composition contains the high molecular compound obtained by copolymerizing 5-85 pts.wt. monomer (a) expressed by a formula, 15-30 pts.wt. vinyl monomer (b) having carboxyl group, 0-80 pts.wt. vinyl monomer (c) except (a) and (b) component by 100 pts.wt. sum of (a) to (c), the photopolymerizable unsaturated compound containing at least two ethylene group and the photoinitiator and this photosensitive film is obtained by laminating the layer of the photosensitive resin composition on a supporting film. In the formula I, R<sup>1</sup> is hydrogen atom, halogen atom or lower alkyl group, R<sup>2</sup> is 1-5C alkylene group, R<sup>3</sup> is expressed by formulas II-IV or V, R<sup>4</sup> is hydrogen atom, halogen atom or lower alkyl group and (n) is an integer of 1-23.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

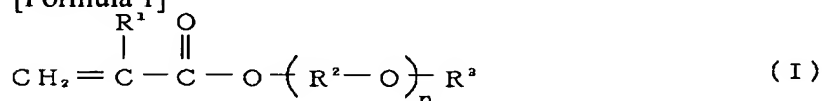
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

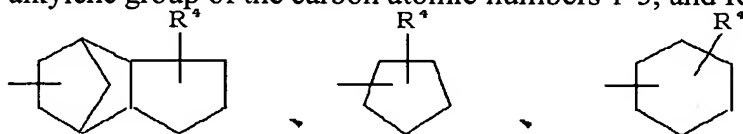
[Claim(s)]

[Claim 1] (A) (a) general formula (I)

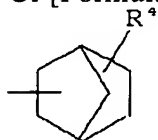
[Formula 1]



R<sup>1</sup> expresses a hydrogen atom, a halogen atom, or a low-grade alkyl group among [type, R<sup>2</sup> expresses the alkylene group of the carbon atomic numbers 1-5, and R<sup>3</sup> is [Formula 2].



Or [Formula 3]



Carry out a table and R<sup>4</sup> expresses a hydrogen atom, a halogen atom, or a low-grade alkyl group. n vinyl monomers 0 other than the vinyl monomer 15 containing monomer 5 weight section - 85 weight section (b) carboxyl group shown by] which is the integer of 1-23 - 30 weight sections, (c) above (a), and the (b) component - 80 weight sections (a), (b) And the high molecular compound obtained by copolymerizing in the amount from which the total amount of the (c) component serves as the 100 weight sections, the photopolymer constituent which comes to contain the (C) photoinitiator in the photopolymerization nature unsaturated-compound list containing at least two (B) ethylene.

[Claim 2] (A) the photopolymer constituent of a high molecular compound 20 - 90 weight sections, the photopolymerization nature unsaturated compound 10 containing at least two (B) ethylene - 80 weight sections (however, it is made for the total amount of (A) and (B) to serve as the 100 weight sections), and the (C) photoinitiator 0.01 - 20 weight sections (however, the total amount 100 weight section of (A) and (B) -- receiving) according to claim 1 which comes comparatively and it comes to contain out of.

[Claim 3] The photographic sensitive film which comes to carry out the laminating of the layer of a photopolymer constituent according to claim 1 or 2 on a support film.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the photographic sensitive film which used a photopolymer constituent and this. This invention relates to the photopolymer constituent and photographic sensitive film which were excellent in the photosensitivity which can be used for etching or plating processing for manufacture of a printed circuit board, precision processing of a metal, etc. in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] After it removes an unexposed part with a developer, performs etching or plating processing, after a printed circuit board carries out the laminating of spreading or the photographic sensitive film on a copper substrate and carries out pattern exposure of the photopolymer constituent, and it forms a pattern, it is manufactured by the approach of carrying out exfoliation removal of the part for a hard spot from a substrate. The properties required of this photopolymer constituent are the strong adhesion over a metal, the chemical resistance to an etching reagent or a plating chemical, and detachability.

[0003] Although divided roughly into an alkali development mold and a solvent development mold by whether an alkali water solution is used for the photopolymer constituent usually used for the pattern formation of a printed circuit board as a developer, or 1,1,1-trichloroethane is used, the alkali development mold is liked by the solvent regulation in recent years. However, generally, while the resistance over an etching reagent or plating liquid was a little inferior in the alkali development mold photosensitivity constituent compared with the organic solvent development mold photopolymer constituent, it was made into the problem for the detachability of the resist after pattern formation to be also inferior. That is, when an organic solvent development mold photographic sensitive film is used, exfoliation of the resist is usually performed by solvent like a methylene chloride, the piece of exfoliation turns into a split, washing of a printed circuit board is easy, and the maintenance of exfoliation liquid or an exfoliation machine is easy.

[0004] On the other hand, although exfoliation of the resist is performed by the sodium-hydroxide water solution or potassium-hydroxide water solution generally warmed when an alkali development mold photographic sensitive film is used, the piece of exfoliation does not subdivide, the reattachment is carried out to a printed circuit board, and that playback by filtration of exfoliation liquid is difficult poses a big problem on the activity.

[0005] Although there was the approach of using the approach, the hydrophilic monomer, or monofunctional monomer which uses the binder polymer of low molecular weight (20,000 or less weight average molecular weight) as what subdivides the piece of exfoliation of an alkali development mold photographic sensitive film etc. conventionally, by these approaches, there was a problem to which an etching reagent or plating liquid resistance falls further.

[0006] When this invention persons examined many things, by using the binder polymer which has a polyethylene-glycol side chain showed that the piece of exfoliation was subdivisible. Although the alkali development mold photopolymer constituent using such a binder polymer was indicated by JP,49-44934,B, the end group of the polyethylene-glycol side chain currently indicated is an alcoholic radical or an alkoxy group, and it turned out that an etching reagent or plating liquid resistance is inferior in this case. Although it is shown in JP,62-153308,A that an etching reagent or plating liquid resistance is improved by making the end group of a polyethylene-glycol side chain into a phenoxy group, in order to raise the manufacture yield and working efficiency of a printed circuit board, the further improvement in an etching reagent or plating liquid resistance and fragmentation of the piece of exfoliation are desired.

[0007]

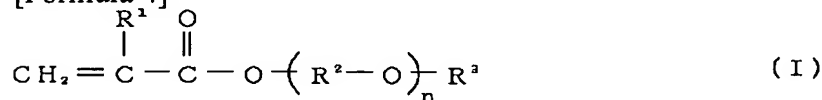
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention cancels the trouble of the above conventional

techniques, has good adhesion with a surface of metal, and offers the photographic sensitive film using the photopolymer constituent and this which were [ flexibility / detachability, ] further excellent.

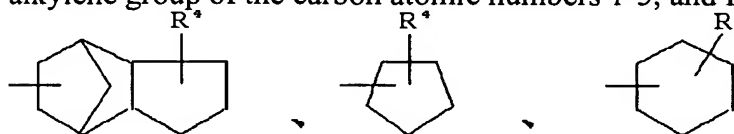
[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is the (A) and (a) general formula (I).

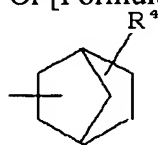
[Formula 4]



R<sup>1</sup> expresses a hydrogen atom, a halogen atom, or a low-grade alkyl group among [type, R<sup>2</sup> expresses the alkylene group of the carbon atomic numbers 1-5, and R<sup>3</sup> is [Formula 5].



Or [Formula 6]



Carry out a table and R<sup>4</sup> expresses a hydrogen atom, a halogen atom, or a low-grade alkyl group. n vinyl monomers 0 other than the vinyl monomer 15 containing monomer 5 weight section - 85 weight section (b) carboxyl group shown by] which is the integer of 1-23 - 30 weight sections, (c) above (a), and the (b) component - 80 weight sections (a), (b) And the high molecular compound obtained by copolymerizing in the amount from which the total amount of the (c) component serves as the 100 weight sections, (B) It is related with the photographic sensitive film which comes to carry out the laminating of the photopolymer constituent which comes to contain the (C) photoinitiator in the photopolymerization nature unsaturated-compound list containing at least two ethylene, and the layer of this photopolymer constituent on a support film.

[0009] Hereafter, this invention is explained in full detail. The photopolymer constituent of this invention contains the above-mentioned high molecular compound as an indispensable component [(A) Component]. Such a high molecular compound is easily manufactured by copolymerization of the (a), (above-mentioned b), and the above-mentioned (c) component.

[0010] As a (a) component shown by the general formula (I), the cycloalkoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate [(meta) acrylate of n=1-23 means methacrylate and acrylate, for example. ], cycloalkoxy polypropylene-glycol (meta) acrylate, etc. can be mentioned like the following. In a general formula (I), they are a JISHIKURO pentyl radical, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, etc. as a cycloalkyl radical of R<sup>3</sup>, for example. As for R<sup>3</sup>, it is desirable that it is a JISHIKURO pentyl radical. Moreover, plating-proof nature falls that n is 24 or more.

[0011] (b) An acrylic acid, a methacrylic acid, etc. are mentioned as a vinyl monomer containing the carboxyl group which is a component. (a) And as vinyl monomers other than the (b) component (c), for example, methyl methacrylate, methyl acrylate, ethyl methacrylate, ethyl acrylate, n-propyl methacrylate, n-propylacrylate, cyclohexyl methacrylate, cyclohexyl acrylate, butyl methacrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc. can be mentioned, and methyl acrylate and methyl methacrylate are desirable.

[0012] The high molecular compound of the (A) component used for this invention is obtained by blending and carrying out copolymerization of the above (a), (b), and the (c) component so that a total amount may serve as the 100 weight sections. Here, as for the amount of the (a) component used, it is desirable to consider as 5 - 85 weight section and 10 - 70 weight section. Detachability is inferior in this amount being under 5 weight sections. Moreover, as for the amount of the (b) component used, it is desirable to consider as 15 - 30 weight section, and to consider as 20 - 25 weight section. (b) If development nature is inferior in components being under 15 weight sections and 30 weight sections are exceeded, developer-proof nature will fall. (c) As for the amount of the component used, it is desirable to consider as 0 - 8 weight section, and to consider as 5 - 70 weight section. (c) If the amount of a component exceeds 80 weight sections,

detachability, development nature, etc. will fall. (A) As for the weight average molecular weight of a component, being referred to as 50,000-200,000 is desirable, and being referred to as 80,000-120,000 is more desirable. When weight average molecular weight is too small, there is an inclination for flexibility and tenting nature to get worse, and when too large, there is an inclination for development nature and the piece configuration of exfoliation to get worse. (A) As for the amount of the component used, it is desirable to consider as 20 - 90 weight section to the total amount 100 weight section of a photopolymer constituent, and it is more desirable to consider as 50 - 80 weight section. (A) There is an inclination for improvement in paint film nature and development nature and achievement of a fall of generating of an edge fusion to become difficult if there is too little amount of the component used, and when many [ too ], there is an inclination for sensibility to fall.

[0013] As a photopolymerization nature unsaturated compound containing at least two ethylene which is the (B) component used for this invention, all the things known as photopolymerization nature polyfunctional monomer can be used conventionally. For example, the compound which alpha and beta-unsaturated carboxylic acid is made to react to polyhydric alcohol, and is obtained for example, polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate (the number of ethylene is the thing of 2-14) -- TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Trimethylol propane ETOKISHITORI (meta) acrylate, trimethylol propane pro POKISHITORI (meta) acrylate, Tetra-methylol METANTORI (meta) acrylate, tetramethylolmethane tetrapod (meta) acrylate, Polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate (the number of propylene radicals is the thing of 2-14), Dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etc., Bisphenol A polio KISHIECHI range (meta) acrylate for example, bisphenol A dioxy ECHIRENJI (meta) acrylate -- Bisphenol A trio KISHIECHI range (meta) acrylate, bisphenol A deca oxy-ECHIRENJI (meta) acrylate, etc., The compound which adds alpha and beta-unsaturated carboxylic acid to a glycidyl group content compound, and is obtained for example, a trimethylolpropane-triglycidyl-ether thoria chestnut rate -- Multiple-valued carboxylic acids, such as bisphenol A diglycidyl ether diacrylate The matter which has for example, (phthalic anhydride etc. and a hydroxyl group), and an ethylene nature partial saturation radical A (esterification [ for example, ] with beta-hydroxyethyl (meta) acrylate etc.) object, the alkyl ester (for example, acrylic-acid (meta) methyl ester --) of an acrylic acid or a methacrylic acid Ethyl-acrylate ester, butyl acrylate (meta) ester, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate ester, (Meta) Tolylene diisocyanate and 2-hydroxyethyl Urethane (meta) acrylate, such as a reactant with acrylic ester and a reactant of trimethyl hexamethylene di-isocyanate, cyclohexane dimethanol, and 2-hydroxyethyl (meta) acrylic ester, etc. can be mentioned. (Meta) Bisphenol A polyoxyethylene dimethacrylate is desirable. These compounds are independent or are used combining two or more sorts.

[0014] (B) As for the amount of the component used, it is desirable to consider as 10 - 80 weight section to the total amount 100 weight section of the (A) component and the (B) component, and it is more desirable to consider as 20 - 50 weight section. (B) There is an inclination for developer-proof nature to fall if there is too little amount of the component used, if many [ too ], the viscosity as a photopolymer constituent will fall, and there is an inclination which an edge fusion generates.

[0015] As a photoinitiator of the (C) component used for this invention For example, benzophenone, N, and N'-tetramethyl - 4 and 4'-diamino benzophenone (Michler's ketone), N and N'-tetraethyl -4, a 4'-diamino benzophenone, a 4-methoxy-4'-dimethylamino benzophenone, Aromatic ketone, such as 2-ethyl anthraquinone and a phenanthrene quinone, The benzoin ether, such as benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, and benzoin phenyl ether, Benzyl ketals, such as benzyl dimethyl ketal and benzyl diethyl ketal, Benzoin, such as a methyl benzoin and an ethyl benzoin, 2-(o-chlorophenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(o-chlorophenyl)-4, 5-JI (m-methoxypheny) imidazole dimer, 2-(o-fluoro phenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(o-methoxypheny)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(p-methoxypheny)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2, a 4-JI (p-methoxypheny)-5-phenyl imidazole dimer, 2, such as 2-(2, 4-dimethoxy phenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(p-methyl mercapto phenyl)-4, and 5-diphenyl imidazole dimer, 4, and 5-thoria reel imidazole dimer etc. is mentioned. It is used combining two or more kinds, as for the amount used, it is desirable to consider as 0.01 - 20 weight section to the total amount 100 weight section of the (A) component and the (B) component, and, as for these, it is more desirable independent or to consider as 0.05 - 10 weight section. There is an inclination for sufficient photosensitivity not to be obtained if there is too little this amount used, and when many [ too ], in case it is exposure, there is an inclination which the light absorption in the front face of a constituent increases, and becomes inadequate [ internal photo-curing ].

[0016] The photopolymer constituent of this invention can be made to contain the compound containing one double bond, such as for example, phenoxy polyoxyethylene (meta) acrylate, a phthalic acid, ethyleneoxide,

and a condensate of an acrylic acid (meta), if needed. Moreover, the photopolymer constituent of this invention can be made to contain polymerization inhibitor, such as for example, p-methoxy phenol, 2,2'-methylene bis (4-ethyl-6-t-butylphenol), hydroquinone, the hydroquinone monomethyl ether, pyrogallol, a naphthylamine, phenothiazin, and t-butyl catechol. Moreover, the photopolymer constituent of this invention may be made to contain coloring agents, such as a color and a pigment. As a coloring agent, a Fuchsine, an auramine base, a crystal violet, Victoria pure blue, Malachite Green, a Methyl Orange, the acid violet RRH, etc. are used, for example. Furthermore, a plasticizer, an adhesion promoter, talc, etc. can also be added.

[0017] The photopolymer constituent of this invention can be used as the shape of a uniform solution by using an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methyl cellosolve, ethylcellosolve, chloroform, a methylene chloride, methyl alcohol, ethyl alcohol, toluene, etc., and dissolving and mixing said each component. The photopolymer constituent made into the shape of this solution is applied to a copper plate, and after drying, with activity light, photo-curing of it can be exposed and carried out, and it can be used. Moreover, a photographic sensitive film is obtained by applying said constituent on base material films, such as polyethylene terephthalate, drying, carrying out the laminating of the photopolymer constituent layer, carrying out the laminating of the protection films, such as a polyethylene film, and considering as sandwich structure on said photopolymer constituent layer, if needed. The obtained photographic sensitive film is used by carrying out a laminating (carrying out a laminating, exfoliating this, when the laminating of the polyethylene film is carried out), and carrying out photo-curing on a substrate.

[0018] As the light source of the activity beam of light used in case photo-curing is carried out, what emits light with a wavelength of 300-450nm, for example, a mercury vapor arc, a carbon arc, a xenon lamp, etc. are used.

[0019]

[Example] Next, an example and the example of a comparison explain this invention in more detail. In addition, among an example, especially, the "section" shall mean the "weight section", unless it refuses.

[0020] The solution of a photopolymer constituent was prepared by the combination shown in Table 2 using the high molecular compound shown in one to examples 1-5 and example of comparison 4 table 1.

[0021]

[Table 1]

表 1 高分子化合物

	組 成	重 量 比
実施例 1	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ビニル単量体 a	25/40/35
実施例 2	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ビニル単量体 b	25/50/25
実施例 3	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ビニル単量体 c	25/65/10
実施例 4	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ビニル単量体 d	25/60/15
実施例 5	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ビニル単量体 e	25/45/30
比較例 1	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/メタクリル酸ブチル/アクリル酸2-エチルヘキシル	25/50/5/20
比較例 2	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/M-20G	25/60/15
比較例 3	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/M-90G	25/45/30
比較例 4	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/AMP-10G	25/65/10

(すべて、重量平均分子量は100,000である)

[0022]

[Table 2]

表 2

材 料	配 合 量
高分子化合物	65部
BPE-10 (新中村化学工業株式会社製、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレートの商品名)	35部
ベンゾフェノン	5部
N, N' -テトラエチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン	0.1部
マラカイトグリーン	0.05部
ロイコクリスタルバイオレット	1部
トリプロモメチルフェニルスルホン	1部
メチルセロソルブ	60部
トルエン	50部
メチルエチルケトン	15部
メチルアルコール	3部

[0023] In addition, the matter shown by the trade name all over Table 1 means the following matter, and vinyl monomer a-e means the compound showing what the notation in a general formula (I) shows in the next table 3.

M-20G; methoxy polyethylene-glycol methacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, n=2)



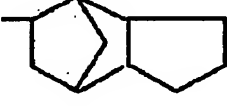
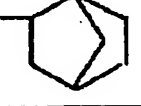
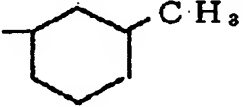
M-90G; methoxy polyethylene-glycol methacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, n=9)

AMP-10G; phenoxy ethyl acrylate (Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make)

[0024]

[Table 3]

表 3

ビニル単量体	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	n
a	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		2
b	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		5
c	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		10
d	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		7
e	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CHCH}_2- \end{array}$		3

[0025] [Production of the sample for characterization] The solution of said photopolymer constituent was applied to homogeneity on the polyethylene terephthalate film (PET) of 20-micrometer thickness, it dried for about 10 minutes with the 100-degree C hot blast convection-current type dryer, and the photographic

sensitive film was obtained. The thickness after desiccation of a photopolymer constituent layer was 50 micrometers.

[0026] On the other hand, the copper front face of the copper clad laminate (the Hitachi Chemical Co., Ltd. make, MCL-E -61) which is the glass epoxy material which carried out the laminating of the silver foil (35 micrometers in thickness) to both sides was ground and rinsed with a Scotch whisky bright buff roll (the Sumitomo 3M make, trademark), and it dried by airstream, and the obtained copper clad laminate was warmed at 60 degrees C, and it laminated, heating a photopolymer constituent layer at 100 degrees C on the copper surface, and the sample for characterization was obtained. The property was evaluated as it was shown in (\*\*) of the following, (\*\*), and (Ha) (d) using this sample for characterization.

[0027] (b) The negative film was applied to the sample for plating-proof nature characterization, and 60 mJ/cm<sup>2</sup> was exposed with the 3kW high pressure mercury vapor lamp (the ORC Manufacturing Co., Ltd. make, HMW-201B). under the present circumstances, \*\* whose amount of light transmission decreases gradually so that photosensitivity can be evaluated -- the negative film (step tablet which is 21 steps which make optical density 0.05 the 1st step and optical density increases by every [ 0.15 ] for every step) made like was used. Photosensitivity is shown by the number of stages of a step tablet, and it is shown that photosensitivity is so high that the number of stages of this step tablet is high.

[0028] subsequently, the thing which removed and carried out the development of the PET -- after cleaning and a stream -- it rinsed for 1 minute and, subsequently to the inside of 10 / 20 capacity % water solution of a hydrogen peroxide/sulfuric acid, was immersed for 2 minutes. further -- a stream -- 10% sulfuric-acid water-solution bath after rinsing for 1 minute -- for 1 minute -- being immersed -- again -- a stream -- it rinsed for 1 minute. Subsequently, it put into the copper-sulfate plating bath [75g [l. ] copper-sulfate, 190g [l. ] sulfuric-acid, 75 ppm [ of chlorine ions ], and KAPAGU ream PCM(Meltex make, trade name) 5ml/l.], and carried out for 40 minutes by 25 degrees C of copper-sulfate plating baths, and 3 A/dm<sup>2</sup>. After copper-sulfate plating termination, rinse immediately, then it is immersed in a fluoroboric acid water-solution bath for 1 minute 10%. Then, 64ml [l. ] solder plating bath [45% HOUFUTSU-ized tin, 22ml [l. ] 45% HOUFUTSU-ized lead, 42 -- % -- fluoroboric acid -- 200 -- ml -- /-- l. -- a pull -- a theine -- LA -- KONDAKUTIBI -- a tee -- salt (Meltex trade name) -- 20 -- g -- /-- l. -- a pull -- a theine -- LA -- a starter (Meltex trade name) -- 40 -- ml -- /-- l. -- ] -- putting in -- 25 degrees C and 2 A/dm<sup>2</sup> -- for 20 minutes -- having carried out . Rinsing was performed after solder plating termination and it dried.

[0029] In order to investigate plating-proof nature, after desiccation, the Scotch tape was stuck immediately, this was torn off perpendicularly, and the existence of peeling of a resist was investigated (tape test). Then, the existence of diving of solder plating was observed with the optical microscope from the upper part. When diving of solder plating is produced, it is observed by the lower part through a transparent resist. The result is shown in the after-mentioned table 6.

[0030] (b) With the application of the negative film which has opening (light transmission section) of a 5cmx7cm rectangle, it exposed like (b) in the sample for detachability characterization, and negatives were developed in it. Next, the sample after developing negatives to the beaker into which 3% of 50-degree C sodium-hydroxide water solution was put was immersed, the resist (photo-curing coat) was exfoliated, the magnitude and exfoliation time amount (second) of the piece of exfoliation were measured, and the result was shown in the after-mentioned table 6. The criteria shown in Table 4 performed evaluation of the magnitude of the piece of exfoliation.

[0031]

[Table 4]

表 4

剥 離 片 の 大 き さ	評 価
レジストが亀裂を生じずに5cm×7cmのままで剥離	L L
レジストに少なくとも1本、多くとも4本の亀裂を生じ、これによってレジストが分断細分化され、小片となり剥離	L～M
レジストに少なくとも5本の亀裂を生じ、これによってレジストが分断細分化され、微小片となり剥離	M～S

[0032] (c) Without applying a negative film to the sample for cross-cut nature characterization, by solid one, it exposed like (b) and negatives were developed (on namely, whole surface). Subsequently, the approach of JIS-K5400 estimated cross-cut nature, and the result was shown in the after-mentioned table 6 by it. Evaluation was performed on the criteria shown in Table 5. What has the high evaluation mark of cross-cut



nature is excellent in flexibility and adhesion.

[0033]

[Table 5]

表 5

評価点数	傷 の 状 態
10	切り傷の1本ごとが、細くて両側が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目に剥がれない。
8	切り傷の交点にわずかな剥がれがあって、正方形の一目一目に剥がれがなく、欠損部の面積は全正方形面積の5%未満。
6	切り傷の両側と交点とに剥がれがあって、欠損部の面積は全正方形面積の5～15%未満。
4	切り傷による剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15～35%未満。
2	切り傷による剥がれの幅は4点よりも広く、欠損部の面積は全正方形面積の35～65%未満。
0	剥がれの面積は、全正方形面積の65%以上。

[0034] (d) The substrate developed by resist formation (\*\*) was observed and evaluated using the scanning electron microscope (the Hitachi make, S-2100A). It evaluated whether irregularity would be in the Rhine configuration, and the result was shown in the after-mentioned table 6. The following criteria performed evaluation.

O With [ the Rhine configuration ] no irregularity.

x It is a concavo-convex \*\*\*\* to the Rhine configuration.

[0035] BPE-10/MECHPP (the trade name by OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD., gamma-chloro - beta-hydroxypropyl-beta'-methacryloiloxy-ethyl-o-phthalate) (25 sections / 10 section) was blended instead of BPE-10 (35 sections) by combination of example 6 example 1, the solution of a photopolymer constituent was obtained, and it was similarly estimated as the example 1. The result was shown in Table 6.

[0036]

[Table 6]

表 6

	光感度(段)	耐 め つ き 性		剥 離 性		ク ロ ス カット性	レジスト 形 状
		テープテスト	もぐりの有無	形 状	時間 (秒)		
実施例 1	8.0	剥がれなし	なし	M～S	60	10	○
実施例 2	8.0	剥がれなし	なし	M～S	50	10	○
実施例 3	8.0	剥がれなし	なし	M～S	50	10	○
実施例 4	8.0	剥がれなし	なし	M～S	50	10	○
実施例 5	8.0	剥がれなし	なし	M～S	50	10	○
実施例 6	8.0	剥がれなし	なし	M～S	50	10	○
比較例 1	7.0	剥がれあり	あり	L L	50	4	○
比較例 2	7.0	剥がれあり	あり	L～M	50	6	×
比較例 3	8.0	剥がれあり	あり	M～S	60	8	×
比較例 4	8.0	剥がれなし	ややあり	M～S	50	10	○

[0037]

[Effect of the Invention] The photopolymer constituent of this invention and the photographic sensitive film

using this have the good adhesion to a substrate metal (copper foil), and it is excellent in plating-proof nature, flexibility, a resist configuration, detachability, etc.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-140650

(43)公開日 平成7年(1995)6月2日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/027	5 0 2		
	7/004	5 1 2		
	7/028			
	7/033			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 6 3
		審査請求	未請求	請求項の数3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-144765

(22)出願日 平成5年(1993)6月16日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 沢辺 賢

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 石丸 敏明

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 小林 明洋

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成

工業株式会社五井工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルム

(57)【要約】

【目的】 金属表面との密着性、耐めっき性、可とう性、レジスト形状、剥離性などに優れた感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントを提供する。

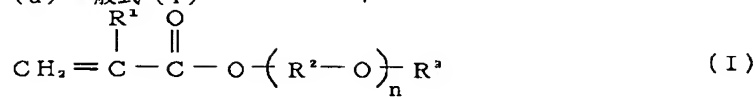
【構成】 環状アルコキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、カルボキシル基含有ビニル単量体及び他のビニル単量体を共重合して得た高分子化合物、エチレン基を2個以上含む光重合性不飽和化合物及び光開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物と前記組成物の層を支持体フィルム上に積層した感光性エレメント。

【特許請求の範囲】

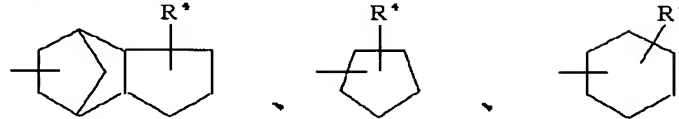
【請求項1】 (A) (a) 一般式 (I)

\* 【化1】

\*

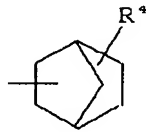


〔式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基を表し、 $\text{R}^2$  は炭素原子数1～5のアルキレン基を表し、 $\text{R}^3$  は

\* 表し、 $\text{R}^3$  は  
\* 【化2】

又は

【化3】



を表し、 $\text{R}^4$  は水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基を表し、 $n$  は1～23の整数である〕で示される単量体5重量部～85重量部 (b) カルボキシ基を含むビニル単量体15～30重量部及び (c) 上記 (a) 及び (b) 成分以外のビニル単量体0～80重量部を

(a)、(b) 及び (c) 成分の総量が100重量部となる量で共重合して得られる高分子化合物、

(B) エチレン基を少なくとも2個含有する光重合性不飽和化合物並びに

(C) 光開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 高分子化合物20～90重量部、

(B) エチレン基を少なくとも2個含有する光重合性不飽和化合物10～80重量部 (但し、(A) 及び (B) の総量が100重量部となるようにする) 及び (C) 光開始剤0.01～20重量部 (但し、(A) 及び (B) の総量100重量部に対して) の割合で含有してなる請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物の層を支持フィルム上に積層してなる感光性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムに関する。本発明は、さらに詳しくは、印刷配線板の製造、金属の精密加工等のためのエッチング又はめっき処理に使用し得る感光性に優れた感光性樹脂組成物及び感光性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 プリント回路板は、感光性樹脂組成物を銅基板上に塗布又は感光性フィルムを積層して、パターン露光した後、未露光部を現像液で除去し、エッチング

又はめっき処理を施して、パターンを形成した後、硬化部分を基板上から剥離除去する方法によって製造されている。この感光性樹脂組成物に要求される特性は、金属に対する強い密着性、エッチング液やめっき薬品に対する耐薬品性及び剥離性である。

【0003】 プリント回路板のパターン形成用に通常用いられる感光性樹脂組成物は、現像液としてアルカリ水溶液を使用するか、又は1, 1, 1-トリクロロエタンを使用するかにより、アルカリ現像型と溶剤現像型とに大別されるが、近年の溶剤規制によりアルカリ現像型が好まれている。しかし、一般にアルカリ現像型感光性組成物は、有機溶剤現像型感光性樹脂組成物に比べてエッチング液又はめっき液に対する耐性がやや劣るとともに、パターン形成後のレジストの剥離性が劣っていることも問題とされていた。すなわち、有機溶剤現像型感光性フィルムを使用した場合、そのレジストの剥離は、通常、塩化メチレンのような溶剤で行われ、剥離片が細片となり、印刷配線板の洗浄が容易で剥離液又は剥離機のメンテナンスが簡単である。

【0004】 一方、アルカリ現像型感光性フィルムを使用した場合、そのレジストの剥離は一般的に加温した水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液によって行われるが、剥離片が細分化せず、印刷配線板に再付着し、又剥離液の濾過による再生が困難であることが作業上大きな問題となっている。

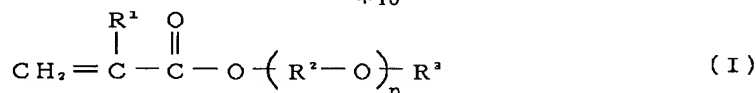
【0005】 従来、アルカリ現像型感光性フィルムの剥離片を細分化するものとして、低分子量 (重量平均分子量20, 000以下) のバインダーポリマーを使用する方法、親水性モノマーあるいは単官能モノマーを使用する方法等があるが、これらの方法では、エッチング液又はめっき液耐性がさらに低下する問題があった。

【0006】 本発明者らが種々検討したところ、ポリエチレングリコール側鎖を有するバインダーポリマーを用いることにより剥離片を細分化できることが分かった。このようなバインダーポリマーを用いたアルカリ現像型感光性樹脂組成物は、特公昭49-44934号公報に記載されているが、開示されているポリエチレングリコ

ール側鎖の末端基はアルコール基又はアルコキシ基であり、この場合には、エッチング液又はめっき液耐性が劣ることが分かった。特開昭62-153308号公報には、ポリエチレングリコール側鎖の末端基をフェノキシ基とすることによりエッチング液又はめっき液耐性が改善されることが示されているが、プリント回路板の製造歩留り及び作業効率を高めるため、エッチング液又はめっき液耐性のさらなる向上と剥離片の細分化が望まれている。

【0007】

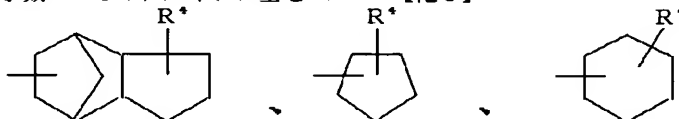
\*10



〔式中、 $\text{R}^1$ は水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基を表し、 $\text{R}^2$ は炭素原子数1～5のアルキレン基を

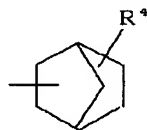
※表し、 $\text{R}^3$ は

【化5】



又は

【化6】



を表し、 $\text{R}^4$ は水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基を表し、 $n$ は1～23の整数である〕で示される単量体5重量部～85重量部 (b) カルボキシ基を含むビニル単量体15～30重量部及び (c) 上記 (a) 及び (b) 成分以外のビニル単量体0～80重量部を

(a)、(b) 及び (c) 成分の総量が100重量部となる量で共重合して得られる高分子化合物、

(B) エチレン基を少なくとも2個含有する光重合性不飽和化合物並びに

(C) 光開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物及びこの感光性樹脂組成物の層を支持フィルム上に積層してなる感光性フィルムに関する。

【0009】以下、本発明を詳述する。本発明の感光性樹脂組成物は、上記の高分子化合物を必須成分〔(A)成分〕として含有する。このような高分子化合物は、上記の (a)、(b) 及び (c) 成分の共重合により容易に製造される。

【0010】一般式 (I) で示される (a) 成分としては、例えば、 $n=1\sim 23$  の、シクロアルコキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート [(メタ) アクリレートは、メタクリレート及びアクリレートを意味する。以下同様]、シクロアルコキシポリプロピレングリ

\*【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の問題点を解消し、金属表面との良好な密着性を有し、更に剥離性、可とう性等の優れた感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムを提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) (a) 一般式 (I)

【化4】

コール (メタ) アクリレート等を挙げることができる。一般式 (I) において、 $\text{R}^3$  のシクロアルキル基としては、例えば、ジシクロペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などである。 $\text{R}^3$  はジシクロペンチル基であることが好ましい。また、 $n$  が24以上であると、耐めっき性が低下する。

【0011】(b) 成分であるカルボキシ基を含むビニル単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。(a) 及び (b) 成分以外のビニル単量体 (c) としては、例えば、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルメタクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等を挙げることができ、メチルアクリレート及びメチルメタクリレートが好ましい。

【0012】本発明に用いられる (A) 成分の高分子化合物は、上記のような (a)、(b) 及び (c) 成分を総量が100重量部となるように配合して共重合させることによって得られるものである。ここで、(a) 成分の使用量は5～85重量部、10～70重量部とすることが好ましい。この量が5重量部未満であると、剥離性が劣る。又、(b) 成分の使用量は15～30重量部とされ、20～25重量部とすることが好ましい。(b) 成分が15重量部未満であると、現像性が劣り、30重量部を超えると、耐現像液性が低下する。(c) 成分の使用量は0～8重量部とされ、5～70重量部とするこ

とが好ましい。(c)成分の量が80重量部を超えると、剥離性、現像性等が低下する。(A)成分の重量平均分子量は、50,000~200,000とすることが好ましく、80,000~120,000とすることがより好ましい。重量平均分子量が小さすぎると可撓性、テンティング性が悪化する傾向があり、大きすぎると現像性、剥離片形状が悪化する傾向がある。(A)成分の使用量は、感光性樹脂組成物の総量100重量部に対して20~90重量部とすることが好ましく、50~80重量部とすることがより好ましい。(A)成分の使用量が少なすぎると、塗膜性、現像性の向上、エッジフュージョンの発生の低下の達成が困難となる傾向があり、多すぎると感度が低下する傾向がある。

【0013】本発明に用いられる(B)成分であるエチレン基を少なくとも2個含有する光重合性不飽和化合物としては、従来、光重合性多官能モノマーとして知られているものを全て用いることができる。例えば、多価アルコールに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物(例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレン基の数が2~14のもの)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等)、ビスフェノールAポリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート(例えば、ビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ(メタ)アクリレート等)、グリシジル基含有化合物に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物(例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルジアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート等)、多価カルボン酸(例えば、無水フタル酸等)と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質(例えば、 $\beta$ -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等)とのエステル化物、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアルキルエステル(例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル)、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステルとの反応物やトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとシクロヘキサジメタノールと2-ヒドロキシエチル(メ

タ)アクリル酸エステルとの反応物等のウレタン(メタ)アクリレートなどを挙げることができ、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレートが好ましい。これらの化合物は単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0014】(B)成分の使用量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して10~80重量部とすることが好ましく、20~50重量部とすることがより好ましい。(B)成分の使用量が少なすぎると、耐現像液性が低下する傾向があり、多すぎると感光性樹脂組成物としての粘度が低下し、エッジフュージョンが発生する傾向がある。

【0015】本発明に用いられる(C)成分の光開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N、N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラケトン)、N、N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等のベンジルケタール、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メチルメルカプトフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体などが挙げられる。これらは単独又は2種類以上を組み合わせ用いられ、その使用量は(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対し、0.01~20重量部とすることが好ましく、0.05~10重量部とすることがより好ましい。この使用量が少なすぎると、十分な光感度が得られない傾向があり、多すぎると露光の際に組成物の表面での光吸収が増加して内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

【0016】本発明の感光性樹脂組成物には、例えば、フェノキシポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、フタル酸とエチレンオキシドと(メタ)アクリル酸の縮合物等の二重結合を1個含有する化合物を必要に応じて含有させることができる。また、本発明の感光性樹脂組成物には、例えば、*p*-メトキシフェノール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフ

エノール)、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、ナフチルアミン、フェノチアジン、 $\epsilon$ -ブチルカテコールなどの重合禁止剤を含有させることができる。また、本発明の感光性樹脂組成物には、染料、顔料等の着色剤を含有させてもよい。着色剤としては、例えばフクシン、オーラミン塩基、クリスタルバイオレット、ピクトリアピュアブルー、マラカイトグリーン、メチルオレンジ、アシッドバイオレットR RHなどが用いられる。さらに可塑剤、接着促進剤、タルク等を添加することもできる。

【0017】本発明の感光性樹脂組成物は、前記各成分を、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、クロロホルム、塩化メチレン、メチルアルコール、エチルアルコール、トルエン等を用いて溶解、混合させることによって均一な溶液状として用いることができる。この溶液状とした感光性樹脂組成物は、例えば、銅板に塗布し、乾燥した後、活性光で露光して光硬化させて用いることができる。また、感光性フィルムは、前記組成物をポリエチレンテレフタレート等の基材フィルム上に塗

表 1 高分子化合物

	組 成	重 量 比
実施例 1	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ビニル単量体 a	25/40/35
実施例 2	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ビニル単量体 b	25/50/25
実施例 3	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ビニル単量体 c	25/65/10
実施例 4	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ビニル単量体 d	25/60/15
実施例 5	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ビニル単量体 e	25/45/30
比較例 1	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/メタクリル酸ブチル/アクリル酸2-エチルヘキシル	25/50/5/20
比較例 2	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/M-20G	25/60/15
比較例 3	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/M-90G	25/45/30
比較例 4	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/AMP-10G	25/65/10

(すべて、重量平均分子量は100,000である)

【0022】

【表2】

\* 布し、乾燥して感光性樹脂組成物層を積層し、必要に応じて前記感光性樹脂組成物層の上にポリエチレンフィルム等の保護フィルムを積層してサンドイッチ構造とすることによって得られる。得られた感光性フィルムは、基板上に積層し(ポリエチレンフィルムを積層した場合は、これを剥離しながら積層し)、光硬化させることにより用いられる。

【0018】光硬化させる際に用いられる活性光線の光源としては、波長300~450nmの光を発するもの、例えば、水銀蒸気アーク、カーボンアーク、キセノンランプ等が用いられる。

【0019】

【実施例】次に、実施例及び比較例によって本発明をさらに詳しく説明する。なお、例中「部」は特に断らない限り「重量部」を意味するものとする。

【0020】実施例1~5及び比較例1~4

表1に示す高分子化合物を用い、表2に示す配合で感光性樹脂組成物の溶液を調製した。

【0021】

表 2

材 料	配 合 量
高分子化合物	65部
BPE-10 (新中村化学工業株式会社製、ビスフェノールA ポリオキシエチレンジメタクリレートの商品名)	35部
ベンゾフェノン	5部
N, N' -テトラエチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン	0.1部
マラカイトグリーン	0.05部
ロイコクリスタルバイオレット	1部
トリプロモメチルフェニルスルホン	1部
メチルセロソルブ	60部
トルエン	50部
メチルエチルケトン	15部
メチルアルコール	3部

【0023】なお、表1中に商品名で示す物質は、下記の物質を意味し、ビニル単量体a～eは、一般式(I)における記号が次の表3に示すものを表す化合物を意味する。

M-20G; メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (新中村化学工業株式会社製、n=2)

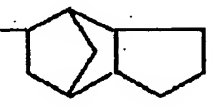
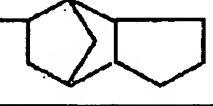
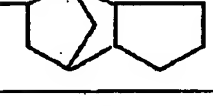
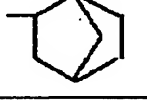
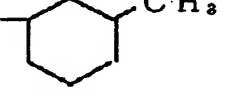
\* M-90G; メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (新中村化学工業株式会社製、n=9)

AMP-10G; フェノキシエチルアクリレート (新中村化学工業株式会社製)

【0024】

【表3】

表 3

ビニル単量体	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	n
a	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		2
b	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		5
c	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		10
d	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		7
e	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CHCH}_2- \end{array}$		3

【0025】〔特性評価用試料の作製〕前記感光性樹脂組成物の溶液を20μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)上に均一に塗布し、100℃の熱

風対流式乾燥機で約10分間乾燥して感光性フィルムを得た。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は50μmであった。



【0026】一方、銀箔（厚さ $35\mu\text{m}$ ）を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板（日立化成工業株式会社製、MCL-E-61）の銅表面をスコッチブライトパフロール（住友スリーエム社製、登録商標）で研磨し、水洗し、空気流で乾燥し、得られた銅張積層板を $60^{\circ}\text{C}$ に加温し、その銅面上に感光性樹脂組成物層を $100^{\circ}\text{C}$ に加熱しながらラミネートし、特性評価用試料を得た。この特性評価用試料を用いて以下の（イ）、（ロ）、（ハ）及び（ニ）に示したようにして特性を評価した。

#### 【0027】（イ）耐めっき性

特性評価用試料に、ネガフィルムを適用し、 $3\text{kW}$ の高圧水銀灯（オーク製作所社製、HMW-201B）で $60\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光を行った。この際光感度を評価できるように、光透過量が段階的に少なくなるように作られたネガフィルム（光学密度 $0.05$ を1段目とし、1段ごとに光学密度が $0.15$ ずつ増加する21段のステップタブレット）を用いた。光感度はステップタブレットの段数で示され、このステップタブレットの段数が高いほど、光感度が高いことを示している。

【0028】次いで、PETを除去し、現像処理したものを、脱脂後、流水水洗を1分間行い、次いで過酸化水素／硫酸の $10/20$ 容量％水溶液中に2分間浸漬した。さらに流水水洗を1分間行った後、 $10\%$ 硫酸水溶液浴に1分間浸漬し、再び流水水洗を1分間行った。次いで、硫酸銅めっき浴〔硫酸銅 $75\text{g}/\text{リットル}$ 、硫酸 $190\text{g}/\text{リットル}$ 、塩素イオン $75\text{ppm}$ 、カパーグリーンPCM（メルテックス社製、商品名） $5\text{ml}/\text{リットル}$ 〕に入れ、硫酸銅めっき浴 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $3\text{A}/\text{dm}^2$ で40分\*

10

\*間行った。硫酸銅めっき終了後、直ちに水洗し、続いて、 $10\%$ ホウフッ化水素酸水溶液浴に1分間浸漬し、続いて半田めっき浴〔 $45\%$ ホウフッ化錫 $64\text{ml}/\text{リットル}$ 、 $45\%$ ホウフッ化鉛 $22\text{ml}/\text{リットル}$ 、 $42\%$ ホウフッ化水素酸 $200\text{ml}/\text{リットル}$ 、プルテインLACコンダクティビティソルト（メルテックス社商品名） $20\text{g}/\text{リットル}$ 、プルテインL Aスターター（メルテックス社商品名） $40\text{ml}/\text{リットル}$ 〕に入れ、 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ で20分間行った。半田めっき終了後、水洗を行い、乾燥した。

【0029】耐めっき性を調べるため、乾燥後、直ちにセロテープを貼り、これを垂直方向に引き剥がし、レジストの剥がれの有無を調べた（テープテスト）。その後、上方から光学顕微鏡で半田めっきのもぐりの有無を観察した。半田めっきのもぐりを生じた場合は、透明なレジストを介してその下部に観察される。その結果を後記の表6に示す。

#### 【0030】（ロ）剥離性

特性評価用試料に $5\text{cm}\times 7\text{cm}$ の長方形の開口部（光透過部）を有するネガフィルムを適用して（イ）と同様にし、露光し、現像した。次に、 $50^{\circ}\text{C}$ の $3\%$ の水酸化ナトリウム水溶液を入れたビーカーに現像後の試料を浸漬し、レジスト（光硬化被膜）を剥離し、剥離片の大きさと剥離時間（秒）を測定し、結果を後記の表6に示した。剥離片の大きさの評価は、表4に示した基準によって行った。

#### 【0031】

#### 【表4】

表 4

剥 離 片 の 大 き さ	評 価
レジストが亀裂を生じずに $5\text{cm}\times 7\text{cm}$ のままで剥離	LL
レジストに少なくとも1本、多くとも4本の亀裂を生じ、これによってレジストが分断細分化され、小片となり剥離	L~M
レジストに少なくとも5本の亀裂を生じ、これによってレジストが分断細分化され、微小片となり剥離	M~S

#### 【0032】（ハ）クロスカット性

特性評価用試料にネガフィルムを適用せずにベタで（すなわち全面に）（イ）と同様にして露光し、現像した。次いで、JIS-K5400の方法で、クロスカット性を評価し、結果を後記の表6に示した。評価は、表5に

示した基準で行った。クロスカット性の評価点数が高いものは、可とう性及び密着性に優れる。

#### 【0033】

#### 【表5】

40

表 5

評価点数	傷 の 状 態
10	切り傷の1本ごとが、細くて両側が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目に剥がれない。
8	切り傷の交点にわずかな剥がれがあって、正方形の一目一目に剥がれがなく、欠損部の面積は全正方形面積の5%未満。
6	切り傷の両側と交点とに剥がれがあって、欠損部の面積は全正方形面積の5~15%未満。
4	切り傷による剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15~35%未満。
2	切り傷による剥がれの幅は4点よりも広く、欠損部の面積は全正方形面積の35~65%未満。
0	剥がれの面積は、全正方形面積の65%以上。

## 【0034】(二)レジスト形成

(イ)により現像した基板を走査型電子顕微鏡(日立製作所製、S-2100A)を用いて観察し、評価した。ライン形状に凹凸があるかどうかを評価し、その結果を後記の表6に示した。評価は下記の基準により行った。

○ ライン形状に凹凸なし。

× ライン形状に凹凸あり。

## 【0035】実施例6

実施例1の配合でBPE-10(35部)の代わりにB\*

\*PE-10/MECHPP(大阪有機化学工業株式会社製商品名、 $\gamma$ -クロロ- $\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -メタクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート)(25部/10部)を配合して感光性樹脂組成物の溶液を得、実施例1と同様に評価した。その結果を表6に示した。

20 【0036】

【表6】

表 6

	光感度(段)	耐 め っ き 性		剥 離 性		クロス カット性	レジスト 形 状
		テープテスト	もぐりの有無	形 状	時間(秒)		
実施例1	8.0	剥がれなし	なし	M~S	60	10	○
実施例2	8.0	剥がれなし	なし	M~S	50	10	○
実施例3	8.0	剥がれなし	なし	M~S	50	10	○
実施例4	8.0	剥がれなし	なし	M~S	50	10	○
実施例5	8.0	剥がれなし	なし	M~S	50	10	○
実施例6	8.0	剥がれなし	なし	M~S	50	10	○
比較例1	7.0	剥がれあり	あり	LL	50	4	○
比較例2	7.0	剥がれあり	あり	L~M	50	6	×
比較例3	8.0	剥がれあり	あり	M~S	60	8	×
比較例4	8.0	剥がれなし	ややあり	M~S	50	10	○

## 【0037】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムは、下地金属(銅箔)への密着性が

良好で、耐めっき性、可とう性、レジスト形状及び剥離性等に優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038				
H 0 1 L 21/027				
H 0 5 K 3/00	F			
3/18	D	7511-4 E		